



⑮ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 197 51 463 A 1**

⑳ Aktenzeichen: 197 51 463.4
㉔ Anmeldetag: 20. 11. 97
㉕ Offenlegungstag: 29. 7. 99

⑤① Int. Cl.⁶:
C 08 K 5/17
C 08 J 3/24
C 08 J 5/12
C 08 L 75/04
C 08 L 63/00
C 08 L 61/04

DE 197 51 463 A 1

⑦① Anmelder:
DaimlerChrysler AG, 70567 Stuttgart, DE

⑦② Erfinder:
Möller, Sabine, 33607 Bielefeld, DE

⑤⑥ Entgegenhaltungen:
US 50 64 720
US 44 72 568
EP 03 79 172 A2
Derwent, AN: 93-132029/16 (SU 1730093 A1);
Derwent, AN: 96-461570/46 (JP 08231942 A);

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤④ Härter für ein Reaktivharz auf Metalloberflächen

⑤⑦ Ein Härter für mit einer Metalloberfläche zu verbindende, wärmehärtbare Reaktivharze, dessen Molekül eine erste funktionelle Gruppe, die mit dem Reaktivharz bei Härtetemperatur umsetzbar ist, eine zweite funktionelle Gruppe und einen Kohlenwasserstoffrest aufweist, der die erste und die zweite funktionelle Gruppe verbindet. Die zweite funktionelle Gruppe ist mit der Metalloberfläche zu einer kovalenten oder Chelat-Bildung umsetzbar. Der Kohlenwasserstoffrest ist derart ausgebildet und die beiden funktionellen Gruppen am Kohlenwasserstoffrest sind derart angeordnet, daß eine Wechselwirkung der ersten funktionellen Gruppe mit der Metalloberfläche verhindert ist.

DE 197 51 463 A 1

Die Erfindung bezieht sich auf einen Härter für mit einer Metalloberfläche zu verbindende, wärmehärtbare Reaktivharze nach dem Oberbegriff des Anspruchs 1.

- 5 Solche Härter sind bekannt. So wird beispielsweise für Epoxidharze als Härter 3-(4-Chlorphenyl)-N,N-Dimethylharnstoff (Monuron) verwendet, also eine Verbindung, mit einer N,N-Dimethylharnstoff-Gruppe, die bei erhöhter Temperatur unter Bildung einer hochreaktiven Isocyanatverbindung Dimethylamin abspaltet und mit Chlor als weiterer in para-

- 10 Hochfeste Klebungen, wie sie beispielsweise in der Luft- und Raumfahrt eingesetzt werden, benötigen aufwendige Vorbehandlungen der Metalloberfläche, meist Aluminium, um das ganze Festigkeitspotential des Klebstoffs oder Primers ausnutzen zu können. Bei diesen Vorbehandlungen werden mikroporöse Schichten erzeugt; in denen sich das Polymer verklammern kann. Die Adhäsionstheorie sagt jedoch, daß jede Oberfläche mit ausreichender Oberflächenenergie, wie sie bei Metalloberflächen stets vorliegt, hochfest geklebt werden kann. In der Praxis beobachtet man, einhergehend mit geringer Festigkeit, dennoch häufig Versagen an der Grenzfläche. Ferner tritt bei Beschichtungsstoffen aus Reaktiv-
- 15 harzen, wie Lacken oder Grundierungen, durch eine unzureichende Bindung des Reaktivharzes an der Metalloberfläche eine korrosive Unterwanderung auf.

Aufgabe der Erfindung ist es, die Bindung von Reaktivharzen an Metalloberflächen wesentlich zu verbessern.

Dies wird erfindungsgemäß mit dem im Anspruch 1 gekennzeichneten Härter erreicht. In den Unteransprüchen sind vorteilhafte Ausgestaltungen des erfindungsgemäßen Härters wiedergegeben.

- 20 Eine Erklärung für die häufig unzureichende Haftung von Reaktivharzen an Metalloberflächen dürfte darin bestehen, daß wegen der Dispersion des Härters im Harz der Aushärtungsprozeß des Reaktivharzes vom Inneren des Harzes her beginnt und sich zur Grenzfläche hin entwickelt. Die Polymerisationsfront treibt Verschmutzungen und inerte Bestandteile des Reaktivharzes vor sich her und lagert sie an der Grenzfläche ab. Zudem bildet das Metall gegenüber dem Reaktivharz eine artfremde Phase die an der Grenzfläche die Polymerisationsreaktion zusätzlich stört. Als Folge ist nach Re-
- 25 aktion des Reaktivharzes der grenzflächennahe Polymerbereich des Harzes in seiner Struktur stark gestört, also relativ niedermolekular ausgebildet, wodurch er eine entsprechend geringe Festigkeit aufweist. Zudem ist dieser niedermolekulare Bereich anfällig gegen Wassereintritt und damit eine korrosive Unterwanderung des Reaktivharzes, wodurch die Bindung zwischen dem Harz und der Metalloberfläche mit der Zeit vollständig gelöst werden kann.

- Hier setzt die Erfindung an. Das heißt, die gegebenenfalls oxidierte Metalloberfläche wird mit einer Verbindung, nämlich dem erfindungsgemäßen Härter belegt, der einerseits eine funktionelle Gruppe aufweist, mit der er kovalent oder
- 30 durch eine Chelat-Bindung mit der Metalloberfläche verbunden wird, während seine andere funktionelle Gruppe, die die Aushärtung, also Polymerisation des Reaktivharzes bewirkt, zwar bei Raumtemperatur chemisch geschützt ist, jedoch bei Erreichen der Härtetemperatur aktiviert wird.

- Dadurch wird die Polymerisation nicht nur innerhalb des Reaktivharzes, sondern bevorzugt von der Metalloberfläche
- 35 aus gestartet, wodurch eine definierte, dreidimensional vernetzte Polymerstruktur auch im grenzflächennahen Bereich des Harzes entsteht.

- Dadurch daß die Gruppe des Härters, die mit dem Reaktivharz umsetzbar ist, unterhalb der Härtetemperatur des Reaktivharzes nicht reagiert, wird eine Desaktivierung des Härters durch Reaktion mit der in der Regel zumindest Feuchtigkeitsspuren aufweisenden Metalloberfläche verhindert. Der so geschützte Härter bildet statt dessen eine dichte mono-
- 40 molekulare Belegung auf der Metalloberfläche, wobei sich die geschützten, mit dem Reaktivharz umsetzbaren Gruppen an den von der Metalloberfläche abgewandten Enden der Härtermoleküle befinden und damit an einer Reaktion mit Feuchtigkeitsspuren an der Metalloberfläche bei der Reaktion mit dem Reaktionsharz bei Härtetemperatur verhindert sind.

- Zugleich wird durch den Schutz der mit dem Reaktivharz umsetzbaren Gruppen des Härters verhindert, daß eine un-
- 45 definierte Reaktion des Harzes vor Erreichen der vorgegebenen Härtetemperatur auftritt.

Die Metalloberfläche kann mit dem Härter vorbehandelt werden, bevor das Reaktivharz aufgetragen wird. Die Vorbehandlung kann beispielsweise durch Auftragen einer Lösung des Härters erfolgen. Das Reaktionsharz kann dann einen anderen Härter enthalten.

- Besonders vorteilhaft ist es jedoch, den erfindungsgemäßen Härter dem Reaktivharz beizumischen. Da das auf die Metalloberfläche applizierte Reaktivharz zumindest bei Erwärmung auf die Härtetemperatur dünnflüssig wird, kann der Härter zur Metalloberfläche diffundieren und sich mit seiner mit der Metalloberfläche umsetzbaren Gruppe mit der Metalloberfläche verbinden. Bei Erreichen der Härtetemperatur wird dann der Schutz der mit dem Reaktivharz umsetzbaren Gruppe beseitigt, so daß der aktivierte Härter das Reaktivharz polymerisiert.

- Der erfindungsgemäße Härter bildet dann vorzugsweise den gesamten Härter des Reaktivharzes. Damit ausreichend
- 55 Härter zur Reaktion mit der Metalloberfläche zur Verfügung steht, liegt der erfindungsgemäße Härter höchstens vor.

Das Reaktivharz wird so definiert von der Metalloberfläche aus polymerisiert, wodurch Fehlstellen des Polymers im grenznahen Bereich verhindert werden. Hierdurch wird u. a. auch die Unterwanderung des Harzes durch Wasser verhindert.

Der erfindungsgemäße Härter weist die allgemeine Formel

- 60 R_1-A-R_2

- auf. R_1 ist dabei die erste funktionelle Gruppe, die mit dem Reaktivharz bei der Härtetemperatur reagiert, also zur Polymerisation des Reaktivharzes führt, jedoch bei einer Temperatur unterhalb der Härtetemperatur nicht zur Polymerisation
- 65 des Reaktivharzes führt, wobei in diesem Zusammenhang unter Polymerisation auch andere Polyreaktionen, wie Polyaddition oder Polykondensation, zu verstehen sind. R_1 kann mehrfach vorhanden sein.

Die funktionelle Gruppe R_1 kann dabei bis knapp unterhalb der Härtetemperatur des Reaktivharzes, beispielsweise bis 30°C unterhalb der Härtetemperatur vor einer Reaktion mit dem Reaktivharz geschützt sein. Der Schutz kann jedoch

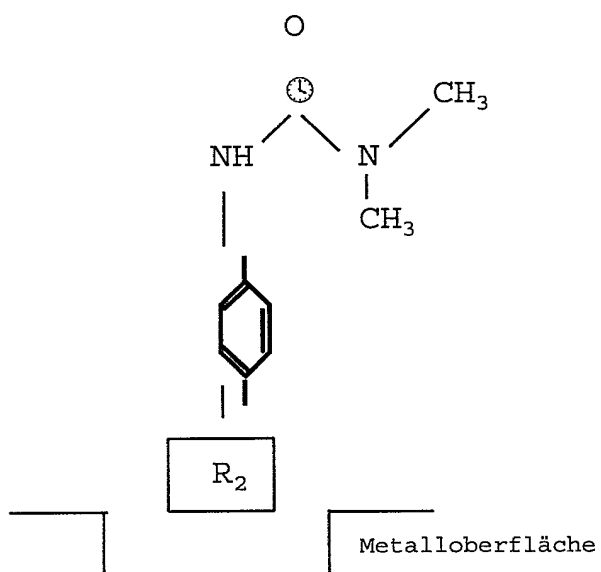
auch nur bei Raumtemperatur oder leicht erhöhter Raumtemperatur, d. h., beispielsweise bis 40°C bestehen, die funktionelle Gruppe R_1 vor einer Reaktion mit dem Reaktivharz und anderen Verbindungen, beispielsweise Wasser, also z. B. nur bis 70°C unterhalb der Härtetemperatur bzw. bis zu 50°C geschützt sein.

Die funktionelle Gruppe R_1 , die mit dem Reaktivharz bei Härtetemperatur umsetzbar ist, kann z. B. ein Isocyanat sein. Insbesondere kann der Schutz der Gruppe R_1 durch eine Schutzgruppe gebildet werden, die zumindest bei der Härtetemperatur des Reaktivharzes abgespalten wird. Diese Schutzgruppe kann z. B. eine Harnstoff-, Urethan-, Malonester-Derivat sein.

Falls das Reaktivharz ein Harz ist, das mit einem eine Isocyanatgruppe aufweisenden Härter härtbar ist, hat sich als Gruppe R_1 insbesondere ein N,N-Dialkylharnstoff-Rest, z. B. ein N,N-Dimethylharnstoff-Rest als geeignet erwiesen. Letzterer spaltet bei etwa 120°C Dimethylamin ab, wodurch eine hoch reaktive Isocyanatgruppe entsteht, die beispielsweise mit praktisch allen Reaktivklebstoffen auf der Basis von Epoxy-, Phenol-, Isocyanat- und Cyanuratharzen schnell zu reagieren vermag.

Der Kohlenwasserstoffrest A, an den die Gruppen R_1 und R_2 gebunden sind, kann beispielsweise ein cyclischer Kohlenwasserstoffrest, also insbesondere ein aromatischer oder ein alicyclischer Kohlenwasserstoffrest sein. Der aromatische Kohlenwasserstoffrest kann beispielsweise durch eine Phenylgruppe, der alicyclische Kohlenwasserstoffrest beispielsweise durch eine Cyclohexylgruppe gebildet sein. Da der Kohlenwasserstoffrest A einen sog. "Spacer" bildet, d. h., eine Wechselwirkung der reaktiven Gruppe R_1 mit der Metalloberfläche verhindert, sind die Gruppen R_1 und R_2 bei einem cyclischen Kohlenwasserstoffrest A vorzugsweise in para-Position angeordnet oder jedenfalls durch wenigstens ein Ringkohlenstoffatom getrennt.

Besonders bevorzugt ist ein Härter der als R_1 einen N,N-Dimethylharnstoffrest und als Kohlenwasserstoffrest A einen Phenylrest aufweist, also beispielsweise folgende Struktur besitzt:



Die zweite funktionelle Gruppe R_2 wird durch eine Gruppe gebildet, die mit der Metalloberfläche zu einer kovalenten oder einer Chelat-Bindung umsetzbar ist.

Dazu kann R_2 beispielsweise eine Phosphonsäure-Gruppe $-PO(OH)_2$ oder ein Salz, insbesondere Alkali-Salz derselben eine Silanolgruppe oder Silyldichlorid oder eine Chinon-Gruppe wie ein 5-Hydroxy-1.4-naphtho- oder 9.10.-Anthrachinon-Derivat oder eine Phosphinsäure sein.

Die bevorzugte Gruppe R_2 zur Haftung des Härters an der Metalloberfläche ist dabei eine Phosphonsäure-Gruppe oder ein Salz derselben.

Das Reaktivharz kann ein beliebiges mit dem erfindungsgemäßen Härter härtbares Reaktivharz sein, beispielsweise ein Reaktivharz auf der Basis von Epoxy-, Phenol-, Isocyanat- und Isocyanuratharzen.

Der erfindungsgemäße Härter ist zur Verbindung von beliebigen Reaktivharzen mit Metalloberflächen geeignet. Er ist jedoch insbesondere für Reaktivklebstoffe, Beschichtungsstoffe, wie Lacke oder Grundierungen, oder für Füllmassen aus Reaktivharzen verwendbar.

Vor allem ist der erfindungsgemäße Härter für Reaktivklebstoffe geeignet, mit denen Metallteile, insbesondere Aluminiumteile, hochfest geklebt werden können. Der erfindungsgemäße Härter ist daher insbesondere für Reaktivklebstoffe geeignet, die in der Luft- und Raumfahrt eingesetzt werden.

Patentansprüche

1. Härter für mit einer Metalloberfläche zu verbindende, wärmehärtbare Reaktivharze, dessen Molekül eine erste funktionelle Gruppe, die mit dem Reaktivharz bei Härtetemperatur umsetzbar ist, eine zweite funktionelle Gruppe und einen Kohlenwasserstoffrest aufweist, der die erste und die zweite funktionelle Gruppe verbindet, **dadurch gekennzeichnet**, daß die zweite funktionelle Gruppe mit der Metalloberfläche zu einer kovalenten oder Chelat-Bindung umsetzbar ist, wobei der Kohlenwasserstoffrest und die Anordnung der beiden funktionellen Gruppen am Kohlenwasserstoffrest derart ausgebildet ist, daß eine Wechselwirkung der ersten funktionellen Gruppe mit der Me-

taloberfläche verhindert ist.

2. Härter nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die zweite funktionelle Gruppe durch eine Phosphonsäure-Gruppe, einen Silylrest, einen 5-Hydroxy-1.4-naphtho- oder 9.10-Anthrachinon-Rest gebildet wird.

5 3. Härter nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die erste funktionelle Gruppe durch einen N,N-Dialkylharnstoff-Rest gebildet wird.

4. Härter nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Kohlenwasserstoffrest ein aromatischer oder ein alicyclischer Kohlenwasserstoffrest ist.

5. Härter nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß der aromatische Kohlenwasserstoffrest ein substituierter Phenylrest ist.

10 6. Härter nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß er dem Reaktivharz beigemischt ist.

7. Härter nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß er den gesamten Härter des Reaktivharzes bildet.

8. Härter nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß er in dem Reaktionsharz in einem stöchiometrischen Überschuß vorliegt.

15 9. Härter nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Reaktivharz ein Reaktivklebstoff, ein Beschichtungsstoff oder eine Füllmasse ist.

10. Härter nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß der Reaktivklebstoff ein Reaktivklebstoff auf der Basis von Epoxy-, Phenol-, Isocyanat- und Isocyanurat-Harzen ist.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

DERWENT-ACC-NO: 1999-419809**DERWENT-WEEK:** 200435*COPYRIGHT 2009 DERWENT INFORMATION LTD***TITLE:** Bifunctional hardener for
reactive resins used on metallic
surfaces**INVENTOR:** MOELLER S**PATENT-ASSIGNEE:** DAIMLERCHRYSLER AG[DAIM] , EADS
DEUT GMBH[EADSN]**PRIORITY-DATA:** 1997DE-1051463 (November 20, 1997)**PATENT-FAMILY:**

| PUB-NO | PUB-DATE | LANGUAGE |
|----------------|-----------------|-----------------|
| DE 19751463 A1 | July 29, 1999 | DE |
| DE 19751463 B4 | May 27, 2004 | DE |

APPLICATION-DATA:

| PUB-NO | APPL- DESCRIPTOR | APPL-NO | APPL-DATE |
|------------------|-----------------------------|--------------------|----------------------|
| DE 19751463A1 | N/A | 1997DE- 1051463 | November 20, 1997 |
| DE 19751463B4 | N/A | 1997DE- 1051463 | November 20, 1997 |

INT-CL-CURRENT:

| TYPE | IPC DATE |
|-------------|---------------------|
| CIPS | C08K5/21 20060101 |
| CIPS | C08L61/04 20060101 |
| CIPS | C09J161/04 20060101 |

ABSTRACTED-PUB-NO: DE 19751463 A1**BASIC-ABSTRACT:**

NOVELTY - A hardener contains a hydrocarbon residue and has a first functional group that is reactive with a resin composition, and a second functional group that forms a covalent or coordinate bond with a metal.

DESCRIPTION - A hardener (I) for a heat curable reactive resin (II) used on metallic surfaces, contains a hydrocarbon residue and has a first functional group that is reactive with the resin (II) on curing, and a second functional group which forms a covalent or coordinate bond with the surface of the metal. The arrangement of both functional groups with regard to the hydrocarbon residue is such that interaction of the first functional group with the metal surface is hindered.

USE - The hardener composition (I) is useful during curing of heat-curable resins for use on metal surfaces.

ADVANTAGE - The hardener (I) improves adhesion between the metal surface and the reactive resin.

EQUIVALENT-ABSTRACTS:

ORGANIC CHEMISTRY

Preferred Composition: The second functional group is a phosphonic acid group, a silyl residue, a 5-hydroxy-1,4-naphtho or a 9,10-anthraquinone group. The first functional group is a N,N-dialkyl urea residue, and the hydrocarbon residue is an aromatic or alicyclic hydrocarbon, preferably a substituted phenyl.

Preferred Method: A stoichiometric excess of hardener is added to a resin which is a reactive adhesive, coating agent or filler. The reactive adhesive is an epoxy-, phenolic-, isocyanate or an isocyanurate resin based adhesive.

None Given.

TITLE-TERMS: BIFUNCTIONAL HARDEN REACT RESIN
METALLIC SURFACE

DERWENT-CLASS: A28 A60 A82 G02 G03 M13

CPI-CODES: A08-C01; A08-D01; A08-M01; G02-A01;
G02-A02; G02-A05; G03-B02; M13-H05;

ENHANCED-POLYMER-INDEXING: Polymer Index [1.1]
018 ; P0464*R D01 D22
D42 F47; M9999 M2073;
L9999 L2391; L9999
L2073;

Polymer Index [1.2]
018 ; P0226 P0282*R
D01 D18 F30; M9999
M2073; L9999 L2391;
L9999 L2073;

Polymer Index [1.3]
018 ; G1843*R D01 F73;
H0011*R; P0077; P1558
P1536 D01 D23 D22 D45
F19 O* 6A; M9999
M2073; L9999 L2391;
L9999 L2073;

Polymer Index [1.4]
018 ; ND00; K9552
K9483; K9676*R; Q9999
Q6644*R; Q9999
Q7114*R; Q9999 Q9007;
B9999 B5301 B5298
B5276;

Polymer Index [1.5]
018 ; D01 D60 F54 F86
D07 D20 D18 D21 D78
D79 D51*R D59 F23
F30*R D11 D10 F78;
A999 A033; A999
A157*R; A999 A760;

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: 1999-123576